

钡镓锗透明微晶玻璃的制备及性能

王衍行, 祖成奎, 陈江, 韩滨, 赵慧峰

(中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

摘要:文中通过微晶化工艺制备出钡镓锗透明微晶玻璃,并研究了其透红外性能和力学性能。结果表明,810~910℃热处理 0.5 h 时,钡镓锗微晶玻璃析出单一 ZrO₂ 晶体。处理温度为 830℃时,钡镓锗微晶玻璃中开始析出少量 ZrO₂ 晶粒,尺寸约几个纳米;处理温度升到 870℃时,平均晶粒尺寸为 250 nm;晶化温度高于 870℃时,晶粒数量显著增多,晶粒粗大,而且发生团聚现象。晶化温度为 810~850℃时,可以获得透红外性能和力学性能兼顾的钡镓锗透明微晶玻璃;处理温度为 870℃时,钡镓锗微晶玻璃的力学性能出现极值,但透红外性能降低;若继续升高处理温度,钡镓锗微晶玻璃的透红外性能和力学性能均下降。

关键词:钡镓锗玻璃; 微晶玻璃; 微观结构; 红外性能; 力学性能

中图分类号: TQ171.73 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)05-1401-05

Fabrication and properties of barium gallogermanate transparent glass ceramics

Wang Yanhang, Zu Chengkui, Chen Jiang, Han Bin, Zhao Huifeng

(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Barium gallogermanate transparent glass ceramics were fabricated by crystallization processes, and their infrared and mechanical properties were studied in this paper. It was found that only ZrO₂ crystal formed when barium gallogermanate mother glass was treated at 810-910℃ for 0.5 h. A few ZrO₂ crystals with size of less than 10 nm appeared if mother glass was treated at 830℃. The average size of ZrO₂ crystals separated was 250 nm when treatment temperature was up to 870℃. However, ZrO₂ crystals would be large and congregated if treatment temperature was higher than 870℃. Barium gallogermanate transparent glass ceramics possessed excellent infrared and mechanical properties when mother glasses were treated at 810-850℃. When treatment temperature was up to 870℃, the mechanical properties of barium gallogermanate glass ceramics was better, but it was regretful that their infrared properties decrease. If treatment temperature increaseed, both infrared properties and mechanical properties of barium gallogermanate glass ceramics would decrease.

Key words: barium gallogermanate glass; glass ceramics; microstructure; infrared property; mechanical property

收稿日期: 2013-09-05; 修订日期: 2013-10-03

基金项目: 国家自然科学基金(60808024)

作者简介: 王衍行(1975-), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事特种玻璃制备与性能表征方面的研究。Email: drwangyh@126.com

0 引言

钡镓锗玻璃是以 $\text{BaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 系统为基础的一种中波透过红外玻璃,可同时实现可见光区、 $1.064\ \mu\text{m}$ 激光、 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 和 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 两个红外大气窗口的多光谱透过,在红外监视、红外跟踪和红外测距等领域具有重要应用^[1]。相对硅酸盐玻璃来说,钡镓锗玻璃中 $\text{Ge}-\text{O}$ 和 $\text{Ga}-\text{O}$ 键强相对较弱,使得其机械性能较差,极大限制了钡镓锗玻璃的应用范围。因此,提高机械性能是目前钡镓锗红外玻璃的研究焦点之一^[2]。到目前,报道的提高玻璃强度的方法有离子交换、微晶化、涂层、镀膜和层合等^[3-5]。对于透红外玻璃而言,在提高强度的同时,必须保证玻璃透红外性能不受较大影响。因此,通过热处理工艺获得透明微晶玻璃是改善钡镓锗玻璃机械性能的首选方法。

文中通过微晶化工艺制备出钡镓锗透明微晶玻璃,并研究了其“晶化工艺-微观结构-性能”关联性,为改善钡镓锗红外玻璃的机械性能进行了有益探索。

1 实验

选取名义组分为 $30\text{BaO}-18\text{Ga}_2\text{O}_3-40\text{GeO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{Y}_2\text{O}_3-3\text{CaO}$ (wt.%),采用分析纯原料。称取原料 300 g 充分混合,随后倒入 Pt 坩埚,在 $1\ 500\sim 1\ 540\ ^\circ\text{C}$ 的高温炉中熔制 $3\sim 4\ \text{h}$ 。为消除玻璃中 OH^- ,采用反应气氛法(RAP),即向玻璃液中通入干燥 O_2 和 CCl_4 混合气体进行鼓泡。随后将均化玻璃液倒在预热的不锈钢模具上成形,最后进行 $620\ ^\circ\text{C}/4\ \text{h}$ 退火。

NETZSCH STA449C 型差示扫描量热仪(DSC)对玻璃进行差热分析,参比物为 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$,升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛。将制备的钡镓锗玻璃加工成 $20\times 10\times 1\ \text{mm}$,玻璃两大面抛光,采用 Varian 1000FT-IR 光度计测试透过率。将钡镓锗微晶玻璃研磨成 200 目粉末,采用 D/max 2200PC 型 XRD 仪测试不同微晶化样品的 X 线衍射谱。经磨抛光加工后的微晶玻璃样品经 3%HF 处理 120 s,取出后经清洗、干燥、表面喷金处理后利用场发射扫描电子显微镜(JEM-670F JEOL)观察微晶玻璃的显微结构。采用三点弯曲法测试抗弯强度,实验方法参照 GB/T6959-1986。利用压痕法测试样品的显微硬度,载荷为 1000 mN,加载和卸载时间为 20 s,在最大载荷处保

持 5 s,测量精度为 $\pm 5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 钡镓锗玻璃的微晶化

图 1 是升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 时钡镓锗玻璃的 DSC 曲线。可以看出,钡镓锗玻璃的转变温度 T_g 为 $725\ ^\circ\text{C}$,存在两个析晶峰。为控制晶体尺寸和晶体积分数,制备出透明微晶玻璃,文中只关注第一析晶峰的相关信息,即析晶开始温度 T_{c1} 为 $804\ ^\circ\text{C}$,析晶峰温度 T_{p1} 为 $850\ ^\circ\text{C}$ 。

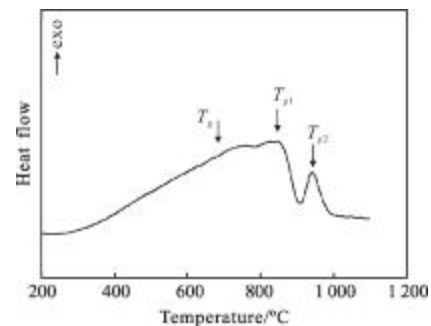


图 1 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 时钡镓锗玻璃的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of barium gallogermanate glass at the heating rate of $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$

笔者将钡镓锗玻璃的核化温度设置为 $780\ ^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。为研究不同热处理温度对钡镓锗微晶玻璃显微结构与性能的影响,将处理温度分别设置为 $810, 830, 850, 870, 890$ 和 $910\ ^\circ\text{C}$ 共 6 个温度点,具体见表 1。

表 1 钡镓锗微晶玻璃的热处理制度

Tab.1 Heat treatment processes for barium gallogermanate glass ceramics

No.	Nucleation		Crystallization	
	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/h	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/h
1#	780	2	810	0.5
2#	780	2	830	0.5
3#	780	2	850	0.5
4#	780	2	870	0.5
5#	780	2	890	0.5
6#	780	2	910	0.5

图 2 为钡镓锆玻璃经不同热处理制度后样品的 XRD 图谱。可以看出, 当处理温度低于 860 °C 时, 1# 和 2# 样品呈现典型的“馒头峰”, 未出现衍射峰, 表明此时玻璃样品仍为玻璃态; 随着处理温度升高, 样品的 XRD 图谱发生变化。当处理温度为 860 °C 时, 3# 样品的 XRD 图谱中出现了微弱的衍射峰, 表明晶体开始在玻璃样品中生成; 继续升高处理温度, 玻璃中衍射峰增多, 强度增大。经与标准 PDF 卡片数据库对比, 4#、5# 和 6# 样品中的衍射峰所对应的晶体为 ZrO_2 。

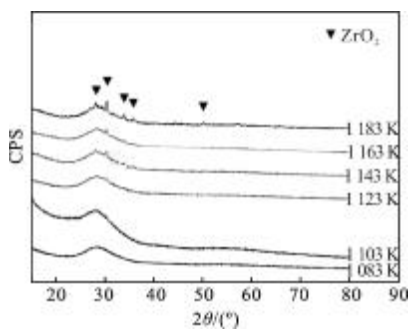


图 2 经不同热处理制度后钡镓锆微晶玻璃的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of barium gallogermanate glass ceramics after different heat treatments

从 XRD 图谱可知, 随着处理温度升高, 玻璃样品的衍射峰增强, 表明其中晶体含量逐渐增多, 而 XRD 图谱中的“馒头峰”的存在表明样品以玻璃相为主。利用 X 射线衍射法测得晶相含量最多的 6# 样品的结晶度约为 12%。研究表明: 透明微晶玻璃中一般只允许有少量或中等含量的晶相存在, 其体积分数的参考值为 3%~70%^[6]。

图 3 为不同热处理条件下钡镓锆微晶玻璃的 SEM 照片。可以看出, 当处理温度为 810 °C 时, 钡镓锆玻璃母体中没有明显的晶粒出现。当处理温度升到 830 °C 时, 样品中开始析出少量细小的晶粒, 尺寸约为几个 nm。由于晶粒体积分数非常小, 尚未达到 X 射线衍射仪所能探测的范围, 在 XRD 图谱中未显示出其衍射峰, 样品仍表现为典型的“馒头峰”。随着晶化温度升高, 晶粒数量增多, 逐渐长大。当处理温度为 870 °C 时, 晶粒平均尺寸为 250 nm。晶化温度升到 890 °C 时, 晶粒数量显著增多, 而且开始发生团聚现象。当升到 910 °C 时晶粒的团聚现象非常明显, 晶粒由于团聚而变得粗大, 其直径可达 500 nm 以上。

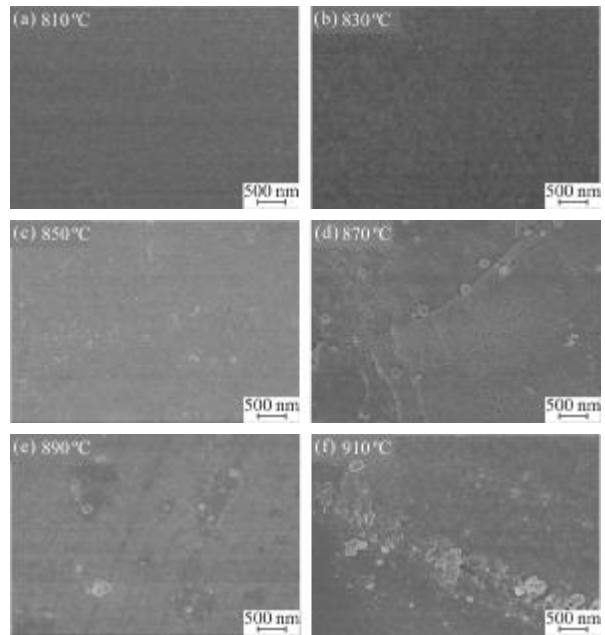


图 3 经不同热处理后钡镓锆微晶玻璃的 SEM 照片
Fig.3 SEM photos of barium gallogermanate glass ceramics after different heat treatment

根据钡镓锆玻璃的微观结构演变过程可知: 钡镓锆微晶玻璃的晶核是由含过饱和 ZrO_2 的母体玻璃中析出的; 在热能的作用下, 母体玻璃中部分离子发生局部迁移, 形成 ZrO_2 富集区; 当 ZrO_2 在该微区富集的浓度达到饱和浓度时, ZrO_2 就会作为晶核从母体玻璃中析出并长大。

2.2 钡镓锆微晶玻璃的透红外性能

图 4 为不同热处理制度下钡镓锆样品的红外透过曲线。可以看出, 钡镓锆微晶玻璃的红外透过率总体随晶化温度升高而降低, 具体表现为越靠近可见光区域, 样品的透过率随晶化温度降低越快。造成这种现象的原因是与样品中晶体的粒度和含量密切相关。

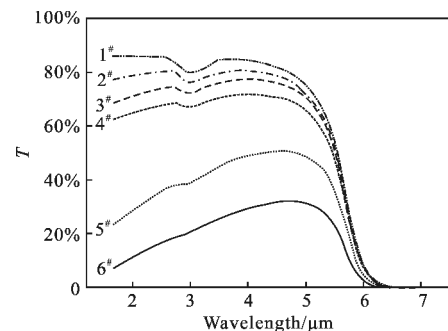


图 4 钡镓锆微晶玻璃的红外透过光谱
Fig.4 Transmission spectra of barium gallogermanate glass ceramics

关。根据瑞利散射理论,不发生散射的必要条件是入射波长小于干扰粒子的直径^[7]。对于钡镓锗微晶玻璃而言,样品晶粒的粒度是随处理温度升高而增大,所以样品的红外透过率随处理温度升高而降低。当处理温度在 810~850 °C 时,钡镓锗微晶玻璃在中红外区域的透过率在 70% 以上;而处理温度超过 870 °C 时,钡镓锗微晶玻璃的红外透过率急剧降低,这是由于 5# 和 6# 样品中晶粒发生了团聚,晶粒粒度迅速增大所致^[8]。

钡镓锗微晶玻璃的透过光谱中仅存在 2.98 μm 处吸收峰。 H_2O 中 H-O-H 存在两种振动频率:伸缩振动频率出现于 3 300~3 600 cm^{-1} ,而弯曲振动频率出现于 1 640 cm^{-1} ^[9-11]。从钡镓锗微晶玻璃的红外光谱中吸收峰的位置(3 356 cm^{-1} , 2.98 μm)可以推断,钡镓锗玻璃中的 OH⁻吸收是由于 H-O-H 伸缩振动引起的。研究证实,玻璃中 OH⁻的吸收峰位置与玻璃的组成有关,如石英玻璃的 OH⁻吸收峰位于 2.75 μm ,氧化硼玻璃的 OH⁻吸收峰位于 2.85 μm ,四硼酸钠玻璃的 OH⁻吸收峰位于 2.95 μm ^[9-11]。

从图 4 可知,钡镓锗微晶玻璃样品在 2.98 μm 的吸收峰的峰值强度随处理温度的升高而减弱。这说明,提高处理温度可降低玻璃中羟基的含量。参考文献[12]报道了热处理温度对玻璃中羟基含量的影响,认为随着热处理温度的升高,玻璃中羟基或与其他原子键合的氢原子从玻璃网络结构中脱离,导致玻璃中羟基含量降低。

需要指出的是,晶化温度对钡镓锗微晶玻璃的红外截止波长未产生影响,这可以用分子振动理论予以解释^[13]。钡镓锗玻璃样品尽管经过不同晶化处理制度,但是玻璃的基本组成未变,使得其红外截止波长未随晶化温度变化而变化。

2.3 钡镓锗微晶玻璃的力学性能

图 5 为钡镓锗玻璃及其微晶玻璃的力学性能。可以看出,钡镓锗玻璃的硬度为 485 kg/mm^2 ,抗弯强度为 62 MPa;经过微晶化后,钡镓锗微晶玻璃的硬度和抗弯强度先随晶化温度的升高而快速增大,出现极值后,随晶化温度的升高而缓慢降低。810 °C 处理时,钡镓锗微晶玻璃的硬度提高到 570 kg/mm^2 ,抗弯强度为 118 MPa;而 870 °C 晶化时,钡镓锗微晶玻璃的硬度和抗弯强度均达到极值,分别为 643 kg/mm^2 和 150 MPa;继续提高晶化温度,钡镓锗微晶玻璃的

硬度和抗弯强度均降低。

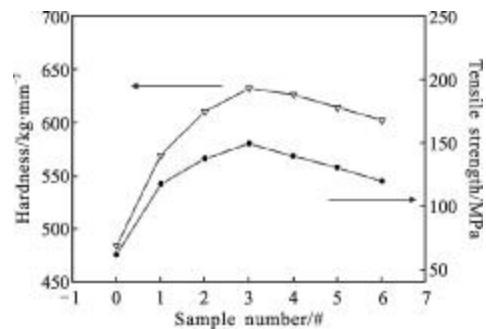


图 5 钡镓锗基础玻璃及其微晶玻璃的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of barium gallogermanate glass and glass ceramics

当晶化温度较低时(≤ 870 °C),钡镓锗微晶玻璃中析出的 ZrO_2 晶粒比较细小,这些晶粒弥散分布在玻璃基体中。当微晶玻璃受力作用时,弥散体将导致裂纹尖端的弯曲和钝化,增大了破裂功,而且减缓甚至阻止了裂纹穿过晶相和玻璃相的界面,进而提高了玻璃的抗弯强度。当晶化温度高于 870 °C 时,钡镓锗微晶玻璃中 ZrO_2 晶粒发生粗化,甚至呈现团聚现象,从而导致力学性能下降。

通过上述钡镓锗微晶玻璃的“晶化温度-微观结构-性能”关系研究可以发现,当处理温度在 810~850 °C 时,可以获得透红外性能和力学性能兼顾的钡镓锗透明微晶玻璃,当处理温度为 870 °C 时,钡镓锗微晶玻璃的力学性能出现极值,但透红外性能降低;若继续升高晶化温度时,钡镓锗微晶玻璃的透红外性能和力学性能均降低,甚至丧失光学透明性。

3 结论

(1) 当核化温度为 780 °C,核化时间为 2 h,晶化处理温度为 810~910 °C,晶化时间为 0.5 h 时,钡镓锗微晶玻璃析出唯一的 ZrO_2 晶体。

(2) 当处理温度为 830 °C 时,钡镓锗微晶玻璃中开始析出少量细小的晶粒,尺寸约几个纳米。处理温度为 870 °C 时,平均晶粒尺寸为 250 nm。高于 870 °C 时晶化,晶粒数量显著增多,晶粒粗大,而且发生团聚现象。

(3) 当处理温度在 810~850 °C 时,可以获得透红外性能和力学性能兼顾的钡镓锗透明微晶玻璃,当处理温度为 870 °C 时,钡镓锗微晶玻璃的力学性能

出现极值,但透红外性能降低;若继续升高晶化温度时,钡镓锗微晶玻璃的透红外性能和力学性能均降低,甚至丧失光学透明性。

参考文献:

- [1] Fan Youyu, Yang Yi, Jiang Xiongwei, et al. New mid-infrared material and its radar stealth function [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(1): 12-16. (in Chinese)
范有余, 羊毅, 姜雄伟, 等. 一种新型中红外材料及其隐身功能研究[J]. *红外与激光工程*, 2010, 39(1): 12-16.
- [2] Bayya S S, Chin G D, Sanghera J S, et al. Thermo-optic coefficient of barium gallogermanate glass [J]. *Applied Optics*, 2007, 46(32): 7889-7891.
- [3] Shyu J J, Mai H Ch. ZrO₂-nucleated calcium aluminate glass-ceramics with mid-infrared transparency[J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(2): 465-472.
- [4] Jewell J M, Barry B H, Aggarwal I D, et al. Germanate glass ceramic: US, 5486495 [P]. 1996.
- [5] Shen C, Wang Y J, Xu J H, et al. Preparation and ion exchange properties of egg-shell glass beads with different surface morphologies[J]. *Particuology*, 2012, 10(3): 317-326.
- [6] Berthier T, Fokin V M, Zanotto E D. New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 354(15-16): 1721-1730.
- [7] Tick P A, Borrelli N F, Reaney I M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials [J]. *Optical Materials*, 2000, 15(1): 81-91.
- [8] Edgar A, Williams G V M, Hamelin J. Optical scattering in glassceramics[J]. *Current Applied Physics*, 2006, 6(3): 355-358.
- [9] Davis K M, Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 201(3): 177-198.
- [10] Zarubin D P. Infrared spectra of hydrogen bonded hydroxyl groups in silicate glasses [J]. *Physics and Chemistry of Glasses*, 1999, 40(4): 184-192.
- [11] Bartholomew R F, Butler B L, Hoover H L, et al. Infrared spectra of a water-containing glass [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, 63(2): 481-485.
- [12] Kobayashi K. Removal of OH absorption bands due to pyrohydrolysis reactions in fluoride-containing borosilicate glasses [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 130(2): 330-333.
- [13] Tang Bin, Wang Zheng, Fan Youyu, et al. Trends and status in mid-infrared glasses [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(S): 311-313. (in Chinese)
唐彬, 王政, 范有余, 等. 中红外玻璃的研究现状及发展[J]. *红外与激光工程*, 2008, 37(S): 311-313.